

明 細 書

塗工ペースト用バインダー樹脂

技術分野

- [0001] 本発明は、導電粉末、セラミック粉末、ガラス粉末等の無機粉末の分散性に優れ、これらを分散させてペースト状にしたときに、極めて優れた塗工性、とりわけ印刷性を発現することができるポリビニルアセタール系樹脂からなる塗工ペースト用バインダー樹脂、導電性ペースト、セラミックペースト及びガラスペーストに関する。

背景技術

- [0002] 近年、種々の分野において導電粉末、セラミック粉末、ガラス粉末等の無機粉末をバインダー樹脂に分散させたペーストを塗工した後、脱バインダー工程を経て焼成することにより、精密な導電膜、セラミック膜、ガラス膜等を調製する方法が応用されている。
- [0003] 例えば、積層型の電子部品、例えば、積層セラミックコンデンサは、一般に次のような工程を経て製造される(例えば、特許文献1、特許文献2)。
- まず、ポリビニルブチラール樹脂やポリ(メタ)アクリル酸エステル系樹脂等のバインダー樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に可塑剤、分散剤等を添加した後、セラミック原料粉末を加え、ボールミル等により均一に混合し、脱泡後に一定粘度を有するセラミックスラリー組成物を得る。得られたスラリー組成物をドクターブレード、リバーズローラーコーター等を用いて、離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム又はSUSプレート等の支持体面に流延成形する。これを加熱等により溶剤等の揮発分を溜去させた後、支持体から剥離してセラミックグリーンシートを得る。
- 次いで、得られたセラミックグリーンシート上に、パラジウムやニッケル等の金属粉末をバインダー樹脂及び溶剤に分散させた導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を得、この積層体中に含まれるバインダー成分等を熱分解して除去する処理、いわゆる脱脂処理を行った後、焼成して得られるセラミック焼成物の端面に外部電極を焼結する工程を経て積層セラミックコンデンサが得られる。

[0004] また、このような方法により積層セラミックコンデンサを製造する場合、導電ペーストを塗工したセラミックグリーンシートを積層するときに、導電ペーストが塗工されている部分とされていない部分とでは段差が生じる。近年積層セラミックコンデンサには更なる高容量化が求められており、より一層の多層化、薄膜化が検討されている。このように極めて多層化、薄膜化が進んだ積層セラミックコンデンサにおいては、導電ペーストの塗工の有無による段差が累積してしまう傾向があり、積層体をプレスするときにセラミックグリーンシートと導電層と剥離（デラミネーション）の原因となったり、積層セラミックコンデンサの端部で誘電層や導電層が変形する原因となったりする。

これに対して、特許文献3には、セラミックグリーンシート上に導電ペーストをスクリーン印刷した後、導電ペーストが塗工されていない部分に、セラミックペーストをスクリーン印刷等の方法により塗工することにより段差の発生を防止する方法が記載されている。

[0005] また、例えば、プラズマディスプレイパネルを製造する場合は、一般に次のような工程で行われる。まず、ガラス基板に表示電極、バス電極を形成する。さらに誘電体層、MgO層を形成することで前面ガラス基板を作製する。一方、ガラス基板にデータ電極を形成し、誘電体層を形成し、更にバリアリブ、蛍光体層を形成することで背面ガラス基板を作製する。これらの前面ガラス基板、背面ガラス基板を張り合わせ、排気、放電ガスを封入した後、プリント基板を実装し、プラズマディスプレイパネルが完成する。

背面ガラス基板製造工程のうち、バリアリブは一般に次のようにして形成される（例えば、特許文献4、特許文献5）。バリアリブ材を塗布し、ドライフィルムレジストをラミネートする。フォトマスクを通して露光、現像しパターンを形成する。その後、サンドブラストにてバリアリブ材をパターン状に切削し、残ったドライフィルムレジストを剥離した後、焼成する。このとき、バリアリブ材としては、ガラス粉末をバインダー樹脂及び溶剤に分散したガラスペーストが用いられる。

[0006] このような導電粉末、セラミック粉末、ガラス粉末等の無機粉末を担持するためのバインダー樹脂としては、従来は主にエチルセルロース樹脂が用いられていた。エチルセルロースをバインダー樹脂とするペーストは塗工性に優れ、とりわけスクリーン印刷

等の塗工方法も採用できることから、精密な形状の塗膜を容易に形成することができる。しかしながら、エチルセルロースにはいくつかの重大な問題点があった。

例えば、エチルセルロースを、積層セラミックコンデンサを製造するための導電ペーストやセラミックペーストのバインダー樹脂として用いた場合、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として用いているセラミックグリーンシートとの接着性が劣るため、いわゆるデラミネーションと呼ばれる層間剥離が発生しやすい。とりわけ、近年では積層セラミックコンデンサには更なる高容量化が求められており、より一層の多層化、薄膜化が検討されており、このように極めて薄膜化が進んだ積層セラミックコンデンサではデラミネーションの発生は致命的である。また、エチルセルロースは熱分解性が劣ることから、脱脂処理しても焼成後にカーボン成分が残留し、電気特性を損なうといった問題点もあった。

一方、例えば、エチルセルロースをプラズマディスプレイパネルのバリアリブを製造するためのガラスペーストのバインダー樹脂として用いた場合、エチルセルロースは耐アルカリ性に劣り、ガラスとの接着力も低いことから、現像工程にて剥離が生じ、バリアリブが所望するパターンに形成されないという問題点があった。

[0007] これに対して、ポリビニルアセタール樹脂を塗工ペースト用のバインダー樹脂として用いることが検討されている。ポリビニルアセタール樹脂は、セラミックグリーンシートとの接着性に優れることから、積層セラミックコンデンサを製造するための導電ペーストやセラミックペーストのバインダー樹脂として用いれば層間剥離の問題を解決できると考えられる。また、耐アルカリ性にも優れることから、プラズマディスプレイパネルのバリアリブを製造するためのガラスペーストのバインダー樹脂として用いれば、現像工程で剥離が生じるのを抑制することができる。

しかしながら、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として得たペーストは、塗工性が低く、特にスクリーン印刷法により塗工しようとする、糸引きや目詰まりといった問題を生じ、結果的に版離れが悪くなったり、厚み精度が落ちたりして、パターンを鮮明に描画できずに生産歩留まりを低下させるという問題点があった。

[0008] 特許文献1:特公平3-35762号公報

特許文献2:特公平4-49766号公報

特許文献3:特開2002-280250号公報

特許文献4:特開平8-222135号公報

特許文献5:特開2002-63849号公報

発明の開示

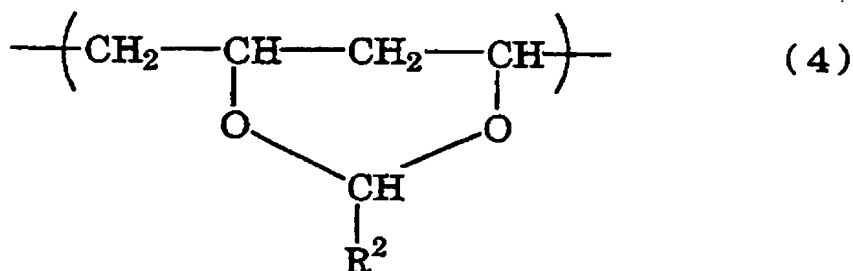
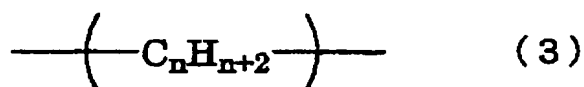
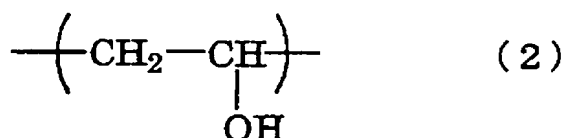
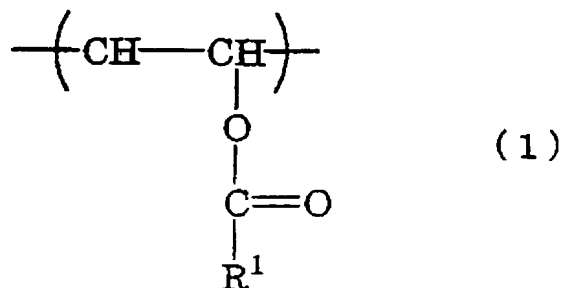
発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、上記現状に鑑み、導電粉末、セラミック粉末、ガラス粉末等の無機粉末の分散性に優れ、これらを分散させてペースト状にしたときに、極めて優れた塗工性、とりわけ印刷性を発現することができるポリビニルアセタール系樹脂からなる塗工ペースト用バインダー樹脂、導電性ペースト、セラミックペースト及びガラスペーストを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明は、塗工により薄膜又は薄膜パターンを形成するための塗工ペースト用のバインダー樹脂であって、下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有する塗工ペースト用バインダー樹脂である。

[0011] [化1]



式中、 R^1 は、炭素数1～20の直鎖又は枝分かれ状のアルキル基を表し、 R^2 は、水素、炭素数1～20の直鎖、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基又はアリアル基を表す。また、 n は1～8の整数を表す。更に、変性ポリビニルアセタール樹脂中、一般式(3)で表される構造単位の含有量は1～20モル%、一般式(4)で表される構造単位の含有量は30～78モル%である。

以下に本発明を詳述する。

[0012] 本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の構造を有する変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として用いれば、セラミックグリーンシートとの接着性や耐アルカ

リ性に優れ、しかも、塗工性にも優れスクリーン印刷により塗工することができるペーストが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0013] 本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂は、上記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有する。

上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、一般式(1)で表されるビニルエステル単位、一般式(2)で表されるビニルアルコール単位、一般式(3)で表される α -オレフィン単位及び一般式(4)で表されるアセタール単位からなる。このような変性ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアセタールに類似の構成を有することにより、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とするセラミックグリーンシートとの接着性に極めて優れ、かつ、耐アルカリ性にも優れる。また、各構成単位の比率や R^1 、 R^2 の選択、又は、 n の選択により、粘度、チキソトロピー性等の諸性質を調整して優れた塗工性を発揮させることができ、とりわけスクリーン印刷性にも優れたペーストを得ることができる。

- [0014] 上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(3)で表される α -オレフィン単位の含有量は1〜20モル%である。1モル%未満であると、得られるペーストの塗工性が劣り、また塗工ペースト用バインダー樹脂の熱分解性が劣り、焼成したときに残渣が発生する。20モル%を超えると、変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が劣り塗工ペースト用バインダー樹脂として用いることができなかつたり、塗工ペースト用バインダー樹脂の経時粘度安定性が悪化したりする。好ましくは1〜10モル%、より好ましくは2〜8モル%である。

- [0015] 上記 α -オレフィン単位としては特に限定されず、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等に由来する単位が挙げられる。なかでも、エチレンに由来するエチレン単位であることが好適である。

- [0016] 上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(3)で表される α -オレフィン単位が連続する場合、該連続する α -オレフィン単位の数の好ましい上限は10である。10を超えると、変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が劣り塗工ペースト用バインダー樹脂として用いることができないことがある。

- [0017] 上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(4)で表されるアセタール単

位の含有量は30〜78モル%である。30モル%未満であると、得られる変性ポリビニルアセタール樹脂が有機溶剤に不溶となり、ペースト作製に支障となる。78モル%を超えると、残存水酸基が少なくなって得られる変性ポリビニルアセタール樹脂の強靱性が損なわれ、ペースト印刷時の塗膜強度が低下することがある。好ましくは55〜78モル%である。

- [0018] 上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(4)で表されるアセタール単位が2以上連続している場合、隣り合うアセタール基がトランス位にある割合は30〜70%であることが好ましい。30%未満であると、変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が劣り塗工ペースト用バインダー樹脂として用いることができないことがあり、70%を超えると、アセタール結合が解離しやすくなり、粘度の変化が大きくなる等、保存安定性が劣ることがある。
- [0019] 上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(2)で表されるビニルアルコール単位の含有量は20〜30モル%であることが好ましい。20モル%未満であると、変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が劣り塗工ペースト用バインダー樹脂として用いることができないことがあり、30モル%を超えると、導電粉末、セラミック粉末、ガラス粉末等の分散性が劣ることがある。より好ましくは20〜27モル%である。
- [0020] 上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(2)で表されるビニルアルコール単位が2以上連続している場合、隣り合う水酸基がトランス位にある割合が60%以上であることが好ましい。60%以上である場合には、分子内の水酸基間の相互作用に比べて、分子間の水酸基間の相互作用が大きくなり、導電粉末、セラミック粉末、ガラス粉末等との親和性が向上して、これらの分散性が向上する。より好ましくは70%以上である。
- [0021] 上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、一般式(1)で表されるビニルエステル単位の含有量としては特に限定されない。
- [0022] 上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、更に、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリルメタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、及びそのナトリウム塩

、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム等のエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有してもよい。これらのエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有することにより、上記変性ポリビニルアセタール樹脂に経時粘度安定性等を付与することができる。ただし、これらのエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有する場合であっても、その含有量は2.0モル%未満であることが好ましい。

[0023] 上記変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度としては特に限定はされないが、300〜2400であることが好ましい。300未満であると、スクリーン印刷して得られた塗膜の強度が劣り、クラック等が入りやすくなることがあり、2400を超えると、導電ペーストの粘度が高くなりすぎて、ハンドリング性が低下することがある。

[0024] 上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60s^{-1} の条件で測定した粘度 η_{60} と、剪断速度 600s^{-1} の条件で測定した粘度 η_{600} との比(η_{60}/η_{600})が2.0〜5.0であることが好ましい。

また、上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、1Hz、応力1000Paにおける位相角が 87° 以上であることが好ましい。

更に、上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、25℃において剪断速度を 600s^{-1} から 60s^{-1} に変化させたときに、E型粘度計を用いて測定した剪断速度 600s^{-1} ときの粘度 η_{600} と、剪断速度を 60s^{-1} に変化させてから10秒後の粘度 η_{60} との比($\eta_{600}\rightarrow 60/\eta_{600}$)が1.9以上であることが好ましい。

[0025] 本発明者らは、本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂を用いて調整したペーストを

スクリーン印刷する場合について詳細に検討し、良好なスクリーン印刷を行うためには、ペーストに塗工性、版離れ性及び形状保持性の3つの異なる性能が要求されることを見出した。即ち、得られたペーストをスクリーン印刷するには、通常、印刷面上にパターンが形成された版を重ね、その上からペーストをスキージを用いて塗工し、次いで、版を垂直に持ち上げて版を印刷面から剥離する操作を行う。この際、まず塗工時にペーストが版のパターン内に確実に充填されること(塗工性)、版を持ち上げる際にペーストが版に付着したり糸を引いたりすることなく離れること(版離れ性)、版を剥離した後に残されるペーストからなるパターンが自重等により型崩れしないこと(形状保持性)が重要である。

本発明者らは、更に鋭意検討の結果、特定の性質を有する変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として用いることにより、塗工性、版離れ性及び形状保持性のそれぞれに更に優れたペーストが得られることを見出した。

[0026] E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60s^{-1} の条件で測定した粘度 η_{60} と、剪断速度 600s^{-1} の条件で測定した粘度 η_{600} との比(η_{60}/η_{600})が2.0～5.0である変性ポリビニルアセタール樹脂を含有する塗工ペースト用バインダー樹脂を用いてなるペーストは、特に塗工性に優れる。

[0027] ペーストをスキージを用いてパターンが形成された版上に塗工する際に、均一な塗工を実現するためにはスキージにより容易に塗り広げられるようにある程度高い粘度が必要である。一方、版のパターン内に入ったペーストが偏ることなくパターン中に均一に充填されるためには十分に粘度が低い必要がある。即ち、スキージにより圧力をかける前後において、大きな粘度の変化が必要である。このような性質はチキントロピー性と呼ばれるものであり、上記 η_{60}/η_{600} は、チキントロピー性を示す指数のひとつである。

η_{60}/η_{600} が2.0未満であると、塗工時の粘度が低すぎて均一に塗り広げられなかったり、版のパターン内に入ったペーストの粘度が高すぎてパターン内に均一に広がらなかったりする。5.0を超えると、塗工時の粘度が高すぎて均一に塗り広げられ

なかったりする。より好ましくは2.3〜3.0である。

[0028] なお、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液を用いたのは、通常用いられる塗工ペースト中におけるバインダー樹脂の濃度やペーストの粘度等を考慮して、該変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とした場合のモデルペーストを想定したためである(以下、同様)。

[0029] E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、1Hz、応力1000Paにおける位相角が 87° 以上である変性ポリビニルアセタール樹脂を含有する塗工ペースト用バインダー樹脂を用いてなるペーストは、特に版離れ性に優れる。

[0030] ペーストを塗工した後、版を剥離する際にペーストが版に付着したり糸を引いたりすることなく離れることが要求される。位相角とは物体の粘性と弾性との比を示す値であり、ペーストのような粘性体では一般的に 90° に近いほど粘性的で水のように切れがよいとされている。1Hz、応力1000Paにおける位相角 87° 未満であると、版を剥離する際のペーストの切れが悪く糸引きが多く生じる。

なお、位相角は一定周波数を印加しながら測定する動的粘弾性測定法により測定することができる。また、1Hz、応力1000Paにおける位相角としたのは、通常の工程において版の剥離の際にペーストに印加される応力を考慮したものである。

[0031] E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、25℃において剪断速度を 600s^{-1} から 60s^{-1} に変化させたときに、E型粘度計を用いて測定した剪断速度 600s^{-1} ときの粘度 η_{600} と、剪断速度を 60s^{-1} に変化させてから10秒後の粘度 η_{60} との比($\eta_{600} \rightarrow 60 / \eta_{600}$)が1.9以上である変性ポリビニルアセタール樹脂を含有する塗工ペースト用バインダー樹脂を用いてなるペーストは、特に形状保持性に優れる。

[0032] 上述のようにパターンが形成された版上に導電ペーストを塗工したとき、パターン内に侵入したペーストは、偏ることなくパターン中に均一に充填されるためには充分に粘度が低い必要がある。一方、版を剥離した後にも粘度が低いままであると、自重に

より型崩れしてしまいパターン形状を保持することができない。従って、チキソトロピー性を発揮していったん粘度が低下したペーストは、パターン内に充填した後は、速やかに粘度が上昇する必要がある。 $\eta_{600} \rightarrow 60 / \eta_{600}$ は、圧力をかけて低粘度化した樹脂溶液から圧力を除いたときに、どの程度粘度が回復するかを示すものである。ここで10秒後の粘度としたのは、パターン内にペーストが充填する時間、及び、通常の工程において塗工から版の剥離までに要する時間を考慮したものである。 $\eta_{600} \rightarrow 60 / \eta_{600}$ が1.9未満であると、版を剥離した際のペーストの粘度が低すぎて、パターン形状を保持できない。より好ましくは2.0以上である。

- [0033] 上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、 α -オレフィン単位の含有量が1〜20モル%、ケン化度が80モル%以上である変性ポリビニルアルコールをアセタール化することにより製造することができる。

上記変性ポリビニルアルコールは、ビニルエステルと α -オレフィンとを共重合した共重合体をケン化することにより得ることができる。この場合に用いるビニルエステルとしては、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられ、なかでも経済的な観点から酢酸ビニルが好適である。また、上記エチレン性不飽和単量体由来する成分を含有する変性ポリビニルアセタールを得る場合には、更にエチレン性不飽和単量体を共重合させる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物の存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体と α -オレフィンを共重合し、それをケン化することによって得られる末端変性ポリビニルアルコールも用いることができる。

- [0034] 上記変性ポリビニルアルコールのケン化度の下限は80モル%である。80モル%未満であると、変性ポリビニルアルコールの水への溶解性が悪くなるためアセタール化反応が困難になり、また、水酸基量が少ないとアセタール化反応自体が困難となる。
- [0035] 上記変性ポリビニルアルコールを用いる場合、 α -オレフィン含有量が1〜20モル%の範囲の変性ポリビニルアルコールを使用することが必要であるが、 α -オレフィン含有量が1〜20モル%の範囲であれば、上記変性ポリビニルアルコールを単独で使用してもよく、最終的に得られた変性ポリビニルアセタール樹脂の α -オレフィン含有量が1〜20モル%となるならば、変性ポリビニルアルコールと未変性ポリビニルアルコ

ールを混合して用いてもよい。また、ケン化度においては、アセタール化する際の変性ポリビニルアルコールのケン化度が80モル%以上であれば、それを該変性ポリビニルアルコール単独、又は、ケン化度80モル%以上の変性ポリビニルアルコールとケン化度80モル%未満の変性ポリビニルアルコールを混合して、全体としてケン化度を80モル%以上に調整してから用いてもよい。

[0036] 上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、上記変性ポリビニルアルコールをアセタール化することにより製造することができる。アセタール化の方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、塩酸等の酸触媒の存在下で上記変性ポリビニルアルコールの水溶液に各種アルデヒドを添加する方法等が挙げられる。

[0037] 上記アセタール化に用いるアルデヒドとしては特に限定されず、例えばホルムアルデヒド(パラホルムアルデヒドを含む)、アセトアルデヒド(パラアセトアルデヒドを含む)、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキサール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 β -フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられる。なかでも、アセトアルデヒド又はブチルアルデヒドが、生産性と特性バランス等の点で好適である。これらのアルデヒドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0038] 上記アセタール化のアセタール化度は、単独アルデヒド、混合アルデヒドのいずれを用いる場合でも、全アセタール化度で30-78モル%の範囲が好ましい。全アセタール化度が30モル%未満では樹脂が水溶性となり、有機溶剤に不溶となり、ペースト作製に支障となる。全アセタール化度が78モル%を超えると、残存水酸基が少なくなつて変性ポリビニルアセタール樹脂の強靱性が損なわれ、ペースト印刷時の塗膜強度が低下することがある。

なお、本明細書においてアセタール化度の計算方法としては、変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基が2個の水酸基からアセタール化されて形成されていることから、アセタール化された2個の水酸基を数える方法を採用してアセタール化度のモ

ル%を計算する。

[0039] 本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂は、上記変性ポリビニルアセタール樹脂単独からなるものであってもよく、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等の通常バインダー樹脂として用いられる樹脂との混合樹脂であってもよい。この場合、上記変性ポリビニルアセタール樹脂の含有量の好ましい下限は30重量%である。

[0040] 本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂は、アルカリ金属の含有量が500ppm以下であることが好ましい。500ppmを超えると、導電ペーストとしたときに、電気特性が悪化することがある。より好ましくは200ppm以下である。

なお、アルカリ金属の含有量は原子吸光法により測定することができる。

[0041] 本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂は、ハロゲンの含有量が500ppm以下であることが好ましい。500ppmを超えると、導電ペーストとしたときに、電気特性が悪化することがある。より好ましくは200ppm以下である。

なお、ハロゲンの含有量はイオンクロマトグラフィー法により測定することができる。

[0042] 本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂は、ポリビニルアセタール系樹脂からなることから、積層セラミックコンデンサを作製する際の導電ペースト又はセラミックペーストのバインダーとしたときに、セラミックグリーンシートとの親和性が高くデラミネーションの発生を抑えることができる。また、耐アルカリ性やガラスとの密着性に優れることから、PDPのバリアリブを作製する際のガラスペーストのバインダーとしたときに、現像工程でも剥離が生じることがなく、ガラスリブに欠け等の欠陥が生じにくくなるため所望するパターンを形成することができる。更に、得られるペーストは、極めて優れた塗工性、とりわけスクリーン印刷性を発現することができる。

上記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有する樹脂組成物の塗工ペースト用のバインダー樹脂としての使用もまた、本発明の1つである。

[0043] 本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂、導電粉末及び有機溶剤を含有する導電ペーストもまた、本発明の1つである。

本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂、セラミック粉末及び有機溶剤を含有するセ

ラミックペーストもまた、本発明の1つである。

本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂、ガラス粉末及び有機溶剤を含有するガラスペーストもまた、本発明の1つである。

[0044] 本発明の導電ペーストは、本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂の他、導電粉末及び有機溶剤を含有する。

上記導電粉末としては十分な導電性を示すものであれば特に限定されず、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、銅やこれらの合金等からなる微粒子等が挙げられる。これらの金属材料は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0045] 本発明の導電ペーストにおける本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂の配合量としては特に限定されないが、導電粉末100重量部に対して好ましい下限は3重量部、好ましい上限は25重量部である。3重量部未満であると、導電ペーストの成膜性能が劣ることがあり、25重量部を超えると、脱脂・焼成後にカーボン成分が残留しやすくなる。より好ましい下限は5重量部、より好ましい上限は15重量部である。

[0046] 上記有機溶剤としては特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、ブタン酸メチル、ブタン酸エチル、ブタン酸ブチル、ペンタン酸メチル、ペンタン酸エチル、ペンタン酸ブチル、ヘキサン酸メチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸ブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酪酸2-エチルヘキシル、テルピネオールアセテート、デヒドロテルピネオールアセテート等のエステル類；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、 α -テルピネオール、デヒドロテルピネオール、ブチルセルソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0047] 本発明の導電ペーストは、更に、分散剤を含有してもよい。

上記分散剤としては特に限定されないが、例えば、脂肪酸、脂肪族アミン、アルカノールアミド、リン酸エステルが好適である。

上記脂肪酸としては特に限定されず、例えば、ベヘニン酸、ステアリン酸、パルミチン

酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、カプリン酸、カプリル酸、ヤシ脂肪酸等の飽和脂肪酸；オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビン酸、牛脂脂肪酸、ヒマシ硬化脂肪酸等の不飽和脂肪酸等が挙げられる。なかでも、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸等が好適である。

上記脂肪族アミンとしては特に限定されず、例えば、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、アルキル(ヤシ)アミン、アルキル(硬化牛脂)アミン、アルキル(牛脂)アミン、アルキル(大豆)アミン等が挙げられる。

上記アルカノールアミドとしては特に限定されず、例えば、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド、牛脂脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等が挙げられる。

上記リン酸エステルとしては特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルリン酸エステルが挙げられる。

[0048] 本発明の導電ペーストは、本発明の効果を損なわない範囲で、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤等の従来公知の添加剤を含有してもよい。

[0049] 本発明のセラミックペーストは、本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂の他、セラミック粉末及び有機溶剤を含有する。

上記セラミック粉末としては特に限定されないが、例えば、アルミナ、ジルコニア、ケイ酸アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸バリウム、マグネシア、サイアロン、スピネムライト、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等からなる粉末が挙げられる。これらのセラミック粉末は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。なかでも、用いるセラミックグリーンシートに含有されるセラミック粉末と同一の成分からなることが好ましい。

[0050] 本発明のセラミックペーストにおける本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂の配合量としては特に限定されないが、上記セラミック粉末100重量部に対して好ましい下限は1重量部、好ましい上限は50重量部である。1重量部未満であると、セラミックペーストの成膜性能が劣ることがあり、50重量部を超えると、脱脂・焼成後にカーボン成分が残留しやすくなる。より好ましい下限は3重量部、より好ましい上限は30重量部

である。

[0051] 本発明のセラミックペーストにおける有機溶剤は、導電ペーストの場合と同様である。また、本発明のセラミックペーストは、導電ペーストの場合と同様に分散剤等の各種添加剤を含有してもよい。

[0052] 本発明のガラスペーストは、本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂の他、ガラス粉末及び有機溶剤を含有する。

上記ガラス粉末としては特に限定されず、例えば、酸化鉛-酸化ホウ素-酸化ケイ素-酸化カルシウム系ガラス、酸化亜鉛-酸化ホウ素-酸化ケイ素系ガラス、酸化鉛-酸化亜鉛-酸化ホウ素-酸化ケイ素系ガラス等が挙げられる。これらのガラス粉末は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。また、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化アルミニウム等を併用してもよい。

上記ガラス粉末の平均粒径の好ましい下限は $0.05\mu\text{m}$ 、好ましい上限は $10\mu\text{m}$ である。 $0.05\mu\text{m}$ 未満であると、焼成時にバリアリブが倒壊してしまうことがあり、 $10\mu\text{m}$ を超えると、緻密なバリアリブを作製することが困難となる。

[0053] 本発明のガラスペーストにおける本発明の塗工ペースト用バインダー樹脂の配合量としては特に限定されないが、上記ガラス粉末100重量部に対して好ましい下限は2重量部、好ましい上限は40重量部である。2重量部未満であると、ガラス粉末を確実に結着することができないことがあり、40重量部を超えると、脱脂・焼成後にカーボン成分が残留しやすくなる。より好ましい下限は4重量部、より好ましい上限は25重量部である。

[0054] 本発明のガラスペーストにおける有機溶剤は、導電ペーストの場合と同様である。また、本発明のガラスペーストは、導電ペーストの場合と同様に分散剤等の各種添加剤を含有してもよい。

[0055] 本発明の導電ペースト、セラミックペースト及びガラスペーストを製造する方法としては特に限定されず、例えば、上記変性ポリビニルアセタール樹脂、有機溶剤、及び、導電粉末／セラミック粉末／ガラス粉末をブレンダーミル、3本ロール等の各種混合機を用いて混合する方法が挙げられる。

[0056] 本発明の導電ペースト、セラミックペースト及びガラスペーストをスクリーン印刷等の

方法により塗工することにより、無機粉体を含有する極めて精密な塗膜を形成することができる。

上記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有する塗工ペースト用バインダー樹脂、有機溶剤及び無機粉末とを混合してペースト状体を調製し、塗工する工程を有する無機粉末を含有する膜を形成する方法もまた、本発明の1つである。

発明の効果

- [0057] 本発明によれば、導電粉末、セラミック粉末、ガラス粉末等の無機粉末の分散性に優れ、これらを分散させてペースト状にしたときに、極めて優れた塗工性、とりわけ印刷性を発現することができるポリビニルアセタール系樹脂からなる塗工ペースト用バインダー樹脂、導電性ペースト、セラミックペースト及びガラスペーストを提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0058] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0059] (実施例1)

重合度1700、エチレン含有量10mol%、ケン化度88mol%の変性ポリビニルアルコール193gを純水2900gに加え、90℃の温度で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を28℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸20gとn-ブチルアルデヒド115gとを添加し、液温を20℃に下げてこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を30℃、5時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

得られた変性ポリビニルアセタール樹脂を、DMSO-d₆ (ジメチルスルホキシド)に溶解し、¹³C-NMR (核磁気共鳴スペクトル)を用いてブチラール化度及び水酸基量を測定したところ、ブチラール化度は55mol%で、水酸基量は23mol%であった。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂を塗工ペースト用バインダー樹脂とした。

- [0060] 導電粉末としてニッケル微粒子(三井金属社製、「2020SS」)100重量部に対して、

得られた塗工ペースト用バインダー樹脂7重量と α -テルピネオール60重量部とを加え、三本ロールで混練して導電ペーストを得た。

[0061] セラミック粉末として平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ のチタン酸バリウム(堺化学工業社製、「BT-03」)100重量部に対して、得られた塗工ペースト用バインダー樹脂7重量と α -テルピネオール60重量部とを加え、ボールミルを用いて48時間混練してセラミックペーストを得た。

[0062] ガラス粉末として酸化鉛-酸化ホウ素-酸化ケイ素-酸化アルミニウム系ガラス粉末(それぞれの組成:66重量%、5重量%、24重量%、5重量%)100重量部に対して、得られた塗工ペースト用バインダー樹脂5重量部と α -テルピネオール30重量部とを加え、ボールミルで混合することでガラスペーストを得た。

[0063] (実施例2)

重合度1000、エチレン含有量10mol%、ケン化度88mol%の変性ポリビニルアルコールを用いた以外は実施例1と同様にして実施例1と同等のブチラール化度と水酸基量を有する変性ポリビニルアセタール樹脂を調製し、これを塗工ペースト用バインダー樹脂として、導電ペースト、セラミックペースト及びガラスペーストを得た。

[0064] (実施例3)

重合度800、エチレン含有量10mol%、ケン化度88mol%の変性ポリビニルアルコールを用いて実施例1と同様にして実施例1と同等のブチラール化度と水酸基量を有する変性ポリビニルアセタール樹脂を調製した。

得られた変性ポリビニルアセタール樹脂と、ポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業製、エスレックB「BM-S」)とを重量比6:4となるようにして混合し、得られた混合樹脂を塗工ペースト用バインダー樹脂として、導電ペースト、セラミックペースト及びガラスペーストを得た。

[0065] (実施例4)

重合度600、エチレン含有量 5mol%、ケン化度93mol%の変性ポリビニルアルコールを用い、アセタール化させるアルデヒドとしてn-ブチルアルデヒドとアセトアルデヒドの重量比で2:1の混合物を用いた以外は実施例1と同様にして変性ポリビニルアセタール樹脂を調製し、これを塗工ペースト用バインダー樹脂として、導電ペースト、

セラミックペースト及びガラスペーストを得た。この樹脂のアセタール化度は60モル%、水酸基量は28モル%であった。

[0066] (実施例5)

重合度1700、エチレン含有量5mol%、ケン化度98mol%の変性ポリビニルアルコールを用いた以外は実施例1と同様にして変性ポリビニルアセタール樹脂を調製し、これを塗工ペースト用バインダー樹脂として、導電ペースト、セラミックペースト及びガラスペーストを得た。この樹脂のブチラール化度は70mol%、水酸基量は23mol%であった。

なお、実施例1〜5で作製した変性ポリビニルアセタール樹脂のアルカリ金属、ハロゲンの濃度は500ppm以下であった。

[0067] (比較例1)

市販のエチルセルローズ(ダウケミカル製「STD-100」)を塗工ペースト用バインダー樹脂として、導電ペースト、セラミックペースト及びガラスペーストを得た。

[0068] (比較例2)

市販のエチレン変性していないポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業製、エスレックB「BM-S」)を塗工ペースト用バインダー樹脂として、導電ペースト、セラミックペースト及びガラスペーストを得た。

[0069] (比較例3)

市販のアクリル樹脂(ローム&ハース社製、「B-66」)を塗工ペースト用バインダー樹脂として、導電ペースト、セラミックペースト及びガラスペーストを得た。

[0070] (評価)

得られた塗工ペースト用バインダー樹脂、導電ペースト、セラミックペースト及びガラスペーストについて以下の方法により評価を行った。

結果を表1に示した。

[0071] (1) 塗工ペースト用バインダー樹脂の熱分解性の評価

バインダー樹脂10mgを窒素雰囲気中で、昇温速度10℃/分で、常温から700℃まで加熱し、生成した熱分解残渣量を測定した。

[0072] (2) 導電ペーストの評価

(2-1) 導電ペーストのスクリーン印刷性の評価

300メッシュのポリエステル版を用いて、20本/cmのラインパターンを連続して印刷したときに、印刷に不具合が発生したときの回数をカウントした。

- [0073] (2-2) セラミックグリーンシート積層体の熱分解性及びデラミネーション発生の評価
ポリビニルブチラル樹脂(積水化学工業製、エスレックB「BM-S」、重合度800)10重量部を、トルエン30重量部とエタノール15重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解し、更に、可塑剤としてジブチルフタレート3重量部を加え、攪拌溶解した。得られた樹脂溶液に、セラミック粉末としてチタン酸バリウム(堺化学工業製「BT-01(平均粒径0.3 μ m)»)100重量部を加え、ボールミルで48時間混合してセラミックスラリー組成物を得た。得られたスラリー組成物を、離型処理したポリエステルフィルム上に、乾燥後の厚みが約5 μ mになるように塗布し、常温で1時間風乾し、熱風乾燥機、80℃で3時間、続いて120℃で2時間乾燥させてセラミックグリーンシートを得た。

- [0074] セラミックグリーンシートを5cm角の大きさに切断し、これに得られた導電ペーストをスクリーン印刷したものを100枚積重ね、温度70℃、圧力150kg/cm²、10分間の熱圧着条件で圧着して、セラミックグリーンシート積層体を得た。
得られたセラミックグリーンシート積層体を窒素雰囲気中、昇温速度3℃/分で450℃まで昇温し、5時間保持後、更に昇温速度5℃/分で1350℃まで昇温し、10時間保持してセラミック焼結体を得た。得られたセラミック焼結体について目視にて観察し、以下の基準によりセラミックグリーンシート積層体の熱分解性を評価した。

○: 均一に焼結されており、セラミックパウダー以外のものは認められない

△: シート内に黒色の点状のものが一部まれに確認される

×: シート内に黒色の点状のものがかなり多く確認される

- [0075] 更に、この焼結体を常温まで冷却した後、半分に割り、ちょうど50層付近のシートの状態を電子顕微鏡で観察し、セラミック層と導電層とのデラミネーションの有無を観察し、以下の基準により接着性を評価した。

○: デラミネーションなし

×: デラミネーションあり

- [0076] (3) セラミックペーストの評価

(3-1) セラミックペーストのスクリーン印刷性の評価

ポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業製、エスレックB「BM-S」、重合度800)10重量部を、トルエン30重量部とエタノール15重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解し、更に、可塑剤としてジブチルフタレート3重量部を加え、攪拌溶解した。得られた樹脂溶液に、セラミック粉末としてチタン酸バリウム(堺化学工業製「BT-03(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)」)100重量部を加え、ボールミルで48時間混合してセラミックスラリー組成物を得た。得られたスラリー組成物を、離型処理したポリエステルフィルム上に、乾燥後の厚みが約 $10\mu\text{m}$ になるように塗布し、常温で1時間風乾し、熱風乾燥機、 80°C で3時間、続いて 120°C で2時間乾燥させてセラミックグリーンシートを得た。

[0077] ミノグループ社製スクリーン印刷機(ミノマツトY-3540)とSXスクリーン版(SX300B)とを用いて、セラミックペーストをセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷し、印刷面を目視又は拡大顕微鏡で観察し、下記の基準によりスクリーン印刷性を評価した。

○:印刷面に糸状のセラミックペーストが全く認められなかった

×:印刷面に糸状のセラミックペーストが認められた

[0078] (3-2) 接着性の評価

セラミックペーストを、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、乾燥後の厚さ $10\mu\text{m}$ 、 1cm 角の大きさとなるように塗工し、この上に評価(1)で作製したセラミックグリーンシートを積層し、温度 80°C 、圧力 $39\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で3秒間熱圧着して積層体を作製した。得られた積層体を、加温時粘着力測定機(フジコビアン社製、FCL009型)を用いて、 $0.49\text{mm}/\text{秒}$ の速度で引き剥がしたときの剥離強度を測定した。

[0079] (3-3) 積層セラミックコンデンサの製造

ニッケル粉末(三井金属社製、2020SS)100重量部に対してバインダー樹脂7重量部と α -テルピネオール60重量部とを加え混合した後、三本ロールで混練して導電ペーストを調製した。

評価(3-1)と同様の方法により作製したセラミックグリーンシートを 5cm 角の大きさに切断し、これに得られた導電ペーストをスクリーン印刷により塗工した。次いで、セラミックグリーンシート上の導電ペーストが塗工されていない部分に、スクリーン印刷によりセラミックペーストを塗工した。

塗工されたセラミックグリーンシートを100枚積重ね、温度70℃、圧力150kg/cm²、10分間の熱圧着条件で圧着して、セラミックグリーンシート積層体を得た。

得られたセラミックグリーンシート積層体を窒素雰囲気、昇温速度3℃/分で450℃まで昇温し、5時間保持後、更に昇温速度5℃/分で1350℃まで昇温し、10時間保持して積層セラミックコンデンサを得た。

得られた積層セラミックコンデンサを常温まで冷却した後、半分に割り、ちょうど50層付近のシートの状態を電子顕微鏡で観察し、デラミネーションの発生の有無を評価した。

[0080] (4) ガラスペーストの評価

(4-1) 耐アルカリ性の評価

ガラスペーストをガラス基板上に塗工し、100℃で60分乾燥した。乾燥後、感光性レジストフィルムをラミネートし、次いで1mmピッチのパターンを介して250mJ/cm²で露光した。ついで、0.5%炭酸水素ナトリウム水溶液に浸漬し、300秒間塗膜の状態を観察し、以下の基準により評価した。

○: 塗膜に変化が認められなかった。

×: レジスト膜の剥離や、ガラス膜の一部の剥離が認められた。

[0081] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
塗工ペースト用 バインダー樹脂	0.05	0.08	0.10	0.05	0.06	3.40	2.50	0.00
導電ペースト	熱分解残渣量(%)	>100	>100	>100	>100	>100	<10	<10
	スクリーン印刷性	○	○	○	○	△	×	○
	積層体の熱分解性	○	○	○	○	×	○	○
セラミックペースト	積層体の接着性	○	○	○	○	○	×	×
	スクリーン印刷性	○	○	○	○	○	×	×
	デラミネーション	認められず	認められず	認められず	認められず	認められた	認められず	認められず
ガラスペースト	耐アルカリ性	○	○	○	○	×	○	○

(試験例1)

重合度1700、エチレン含有量4モル%、ケン化度99モル%の変性ポリビニルアルコール193gを純水2900gに加え、90℃の温度で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を28℃に冷却し、濃度35重量%の塩酸20gとn-ブチルアルデヒド115gとを添加し、液温を20℃に下げてこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を30℃、5時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

[0082] 得られた変性ポリビニルアセタール樹脂を、DMSO-d₆ (ジメチルスルホキサイド) に溶解し、¹³C-NMR (核磁気共鳴スペクトル) を用いてブチラール化度及び水酸基量を測定したところ、ブチラール化度は66モル%で、水酸基量は29モル%であった。

[0083] 有機溶剤としてα-テルピネオールを使用して得られた変性ポリビニルアセタール樹脂を溶解し、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度60s⁻¹の条件で測定した粘度が6.0Pa・sである変性ポリビニルアセタール樹脂溶液(ビヒクル)を調製した。

[0084] 導電粉末としてニッケル微粒子(三井金属社製、「2020SS」)100重量部に対して、得られた変性ポリビニルアセタール樹脂7重量とα-テルピネオール60重量部とを加え、三本ロールで混練して導電ペーストを得た。

[0085] (試験例2)

アルデヒドとしてn-ブチルアルデヒドとアセトアルデヒドとの混合物(重量比6:1)を用いた以外は実施例1と同様の方法により変性ポリビニルアセタール樹脂を得た。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は72モル%で、水酸基量は23モル%であった。

得られた変性ポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様の方法によりビヒクル及び導電ペーストを調製した。

[0086] (試験例3)

アルデヒドとしてn-ブチルアルデヒドとアセトアルデヒドとの混合物(重量比1:2)を用いた以外は実施例1と同様の方法により変性ポリビニルアセタール樹脂を得た。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は67モル%で、水酸基量は28モル%であった。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1

と同様の方法によりビヒクル及び導電ペーストを調製した。

[0087] (試験例4)

アルデヒドとしてアセトアルデヒドを用いた以外は実施例1と同様の方法により変性ポリビニルアセタール樹脂を得た。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は69モル%で、水酸基量は26モル%であった。

得られた変性ポリビニルアセタール樹脂を用いた以外は実施例1と同様の方法によりビヒクル及び導電ペーストを調製した。

なお、試験例1〜4で作製した変性ポリビニルアセタール樹脂のアルカリ金属、ハロゲンの濃度は200ppm以下であった。

[0088] (試験例5)

バインダー樹脂として、エチレン変性していないポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業製、エスレックB「BH-S」)を用いた以外は実施例1と同様の方法によりビヒクル及び導電ペーストを調製した。

[0089] (試験例6)

バインダー樹脂として、エチルセルロース(ダウ社製、「STD-100」)を用いた以外は実施例1と同様の方法によりビヒクル及び導電ペーストを調製した。

[0090] (評価)

試験例1〜6で調製したビヒクル及び導電ペーストについて、以下の方法により評価を行った。

結果を表2に示した。

[0091] (1)塗工性評価

(1-1) η_{60} / η_{600} の測定

得られたビヒクルについて、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度60s⁻¹の条件で粘度 η_{60} を、剪断速度600s⁻¹の条件で粘度 η_{600} を測定し、比 (η_{60} / η_{600}) を求めた。

[0092] (1-2)塗工性の評価

ポリビニルブチラール樹脂(積水化学工業製、エスレックB「BM-S」、重合度800)10重量部を、トルエン30重量部とエタノール15重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶

解し、更に、可塑剤としてジブチルフタレート3重量部を加え、攪拌溶解した。得られた樹脂溶液に、セラミック粉末としてチタン酸バリウム(堺化学工業製「BT-01(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)」)100重量部を加え、ボールミルで48時間混合してセラミックスラリー組成物を得た。得られたスラリー組成物を、離型処理したポリエステルフィルム上に、乾燥後の厚みが約 $5\mu\text{m}$ になるように塗布し、常温で1時間風乾し、熱風乾燥機、 80°C で3時間、続いて 120°C で2時間乾燥させてセラミックグリーンシートを得た。

- [0093] ミノグループ社製スクリーン印刷機(ミノマツトY-3540)とSXスクリーン版(SX300B)とを用いて、導電ペーストをセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷し、印刷面を目視又は拡大顕微鏡で観察し、下記の基準により塗工性を評価した。

○:印刷面の導電ペーストに擦れが全く認められない

×:印刷面の導電ペーストに擦れが認められた

- [0094] (2)版離れ性評価

(2-1)位相角の測定

得られたビヒクルについて、E型粘度計を用いて、 1Hz 、応力 1000Pa の条件で位相角を測定した。

- [0095] (2-2)版離れ性の評価

(1-2)と同様の方法により導電ペーストをセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷し、印刷面を目視又は拡大顕微鏡で観察し、下記の基準により版離れ性を評価した。

○:印刷面の糸状の導電ペーストが全く認められない

×:印刷面の糸状の導電ペーストが認められた

- [0096] (3)形状保持性評価

(3-1) $\eta_{600} \rightarrow 60 / \eta_{600}$ の測定

得られたビヒクルについて、 25°C において剪断速度を 600s^{-1} から 60s^{-1} に変化させたときに、E型粘度計を用いて剪断速度 600s^{-1} ときの粘度 η_{600} 及び剪断速度を 60s^{-1} に変化させてから10秒後の粘度 η_{60} を測定し、比($\eta_{600} \rightarrow 60 / \eta_{600}$)を求めた。

- [0097] (3-2)形状保持性の評価

(1-2)と同様の方法により導電ペーストをセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷し、印刷面を目視又は拡大顕微鏡で観察し、下記の基準により形状保持性を評価した。

○:印刷面の導電ペーストにタレが全く認められない

×:印刷面の導電ペーストにタレが認められた

[0098] (4) 接着性評価

(1-2)と同様の方法により作製したセラミックグリーンシートを5cm角の大きさに切断し、これに導電ペーストをスクリーン印刷したものを100枚積重ね、温度70℃、圧力150kg/cm²、10分間の熱圧着条件で圧着して、セラミックグリーンシート積層体を得た。

得られたセラミックグリーンシート積層体を窒素雰囲気中、昇温速度3℃/分で450℃まで昇温し、5時間保持後、更に昇温速度5℃/分で1350℃まで昇温し、10時間保持してセラミック焼結体を得た。この焼結体を常温まで冷却した後、半分に割り、ちょうど50層付近のシートの状態を電子顕微鏡で観察し、セラミック層と導電層とのデラミネーションの有無を観察し、以下の基準により接着性を評価した。

○:デラミネーションなし

×:デラミネーションあり

[0099] [表2]

	塗工性評価		版離れ性評価		形状保持性評価		接着性評価
	η_{60}/η_{600}	評価	位相角(°)	評価	η_{600-60}/η_{600}	評価	
試験例1	2.80	○	88.1	○	2.59	○	○
試験例2	2.46	○	87.7	○	2.59	○	○
試験例3	2.85	○	86.6	×	1.89	×	○
試験例4	1.90	×	88.9	○	1.86	×	○
試験例5	1.95	×	86.8	×	1.85	×	○
試験例6	2.78	○	90.0	○	2.61	○	×

表2より、従来から用いられるエチルセルロースをバインダー樹脂した試験例6で作製した導電ペーストでは、塗工性、版離れ性及び形状保持性には優れるものの、接着性に劣る。また、ポリビニルブチラール樹脂をバインダー樹脂した試験例5で作製し

た導電ペーストでは、接着性には優れるものの、塗工性、版離れ性及び形状保持性の全てにおいて劣っていた。

一方、変性ポリビニルアセタールをバインダー樹脂した試験例1、2、3又は4で作製した導電ペーストは接着性に優れるうえ、試験例3で作製した導電ペーストは塗工性に優れ、試験例4で作製した導電ペーストは版離れ性に優れ、更に、試験例1及び2で作製した導電ペーストは塗工性、版離れ性及び形状保持性の全てにおいて優れていた。

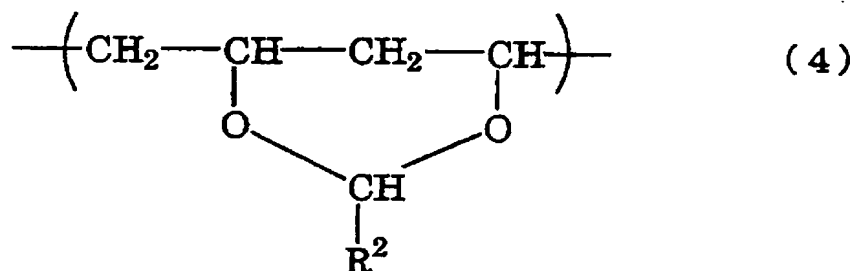
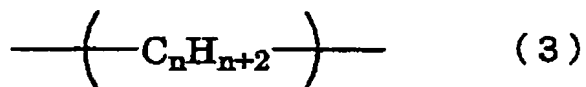
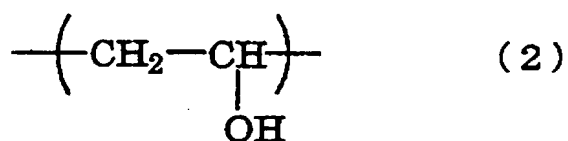
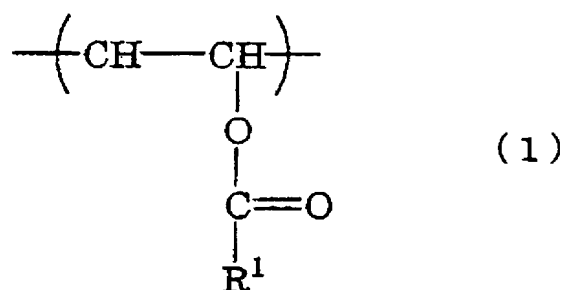
産業上の利用可能性

- [0100] 本発明によれば、導電粉末、セラミック粉末、ガラス粉末等の無機粉末の分散性に優れ、これらを分散させてペースト状にしたときに、極めて優れた塗工性、とりわけ印刷性を発現することができるポリビニルアセタール系樹脂からなる塗工ペースト用バインダー樹脂、導電性ペースト、セラミックペースト及びガラスペーストを提供することができる。

請求の範囲

- [1] 塗工により無機粉末を含有する膜又は膜パターンを形成するための塗工ペースト用のバインダー樹脂であって、下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有することを特徴とする塗工ペースト用バインダー樹脂。

[化1]



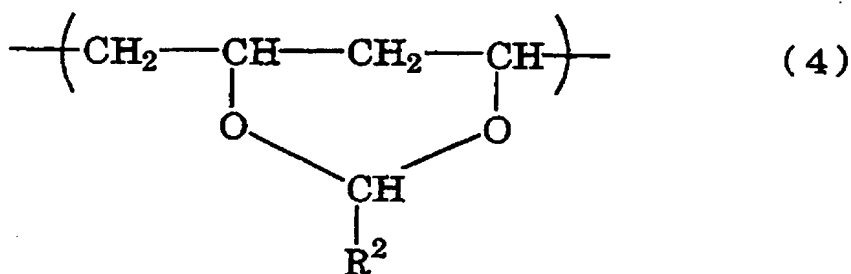
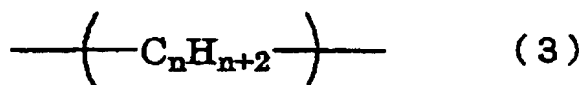
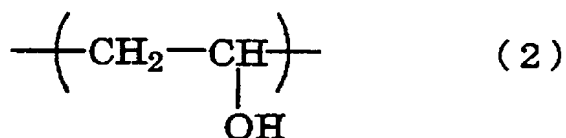
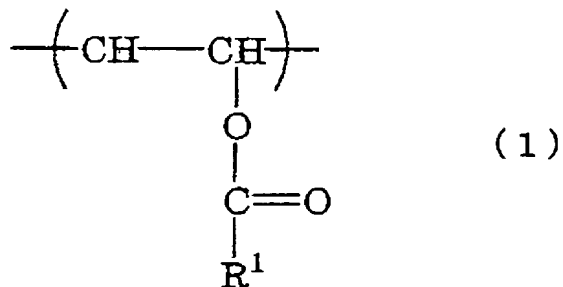
式中、 R^1 は、炭素数1～20の直鎖又は枝分かれ状のアルキル基を表し、 R^2 は、水素、炭素数1～20の直鎖、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表す。また、 n は1～8の整数を表す。更に、変性ポリビニルアセタール樹脂中、一般式

- (3)で表される構造単位の含有量は1〜20モル%、一般式(4)で表される構造単位の含有量は30〜78モル%である。
- [2] 一般式(2)で表される構造単位の含有量が20〜30モル%であることを特徴とする請求項1記載の塗工ペースト用バインダー樹脂。
- [3] R^2 は、 CH_3 及び／又は C_3H_7 であることを特徴とする請求項1又は2記載の塗工ペースト用バインダー樹脂。
- [4] 変性ポリビニルアセタール樹脂は、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60s^{-1} の条件で測定した粘度 η_{60} と、剪断速度 600s^{-1} の条件で測定した粘度 η_{600} との比(η_{60}/η_{600})が2.0〜5.0であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の塗工ペースト用バインダー樹脂。
- [5] 変性ポリビニルアセタール樹脂は、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、1Hz、応力 1000Pa における位相角が 87° 以上であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の塗工ペースト用バインダー樹脂。
- [6] 変性ポリビニルアセタール樹脂は、E型粘度計を用いて25℃において剪断速度 60s^{-1} の条件で測定した粘度が $6.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ となるように調整した α -テルピネオール溶液において、25℃において剪断速度を 600s^{-1} から 60s^{-1} に変化させたときに、E型粘度計を用いて測定した剪断速度 600s^{-1} ときの粘度 η_{600} と、剪断速度を 60s^{-1} に変化させてから10秒後の粘度 η_{60} との比($\eta_{600}\rightarrow 60/\eta_{600}$)が1.9以上であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の塗工ペースト用バインダー樹脂。
- [7] 請求項1、2、3、4、5又は6記載の塗工ペースト用バインダー樹脂、導電性粉末及び有機溶剤を含有することを特徴とする導電ペースト。
- [8] 請求項1、2、3、4、5又は6記載の塗工ペースト用バインダー樹脂、セラミック粉末及び有機溶剤を含有することを特徴とするセラミックペースト。
- [9] 請求項1、2、3、4、5又は6記載の塗工ペースト用バインダー樹脂、ガラス粉末及び有機溶剤を含有することを特徴とするガラスペースト。

- [10] 下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有する樹脂組成物の塗工ペースト用のバインダー樹脂としての使用

。

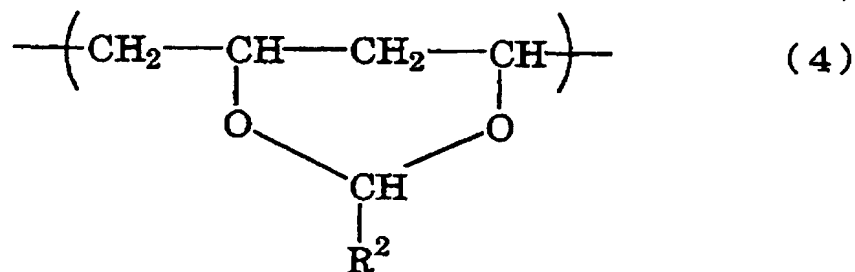
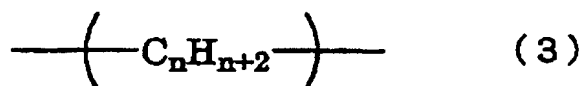
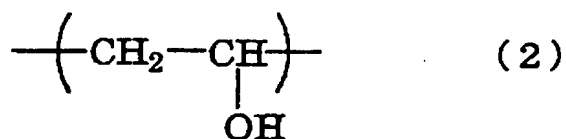
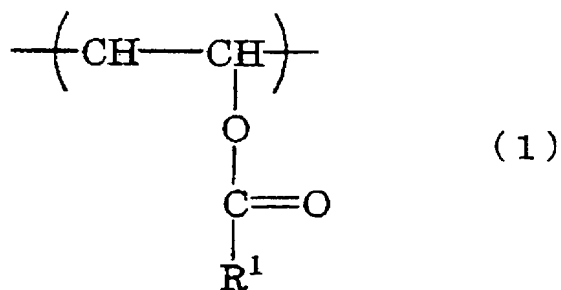
[化2]



式中、 R^1 は、炭素数1〜20の直鎖又は枝分かれ状のアルキル基を表し、 R^2 は、水素、炭素数1〜20の直鎖、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基又はアリアル基を表す。また、 n は1〜8の整数を表す。更に、変性ポリビニルアセタール樹脂中、一般式(3)で表される構造単位の含有量は1〜20モル%、一般式(4)で表される構造単位の含有量は30〜78モル%である。

- [11] 下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有する塗工ペースト用バインダー樹脂、有機溶剤及び無機粉末とを混合してペースト状体を調製する工程を有することを特徴とする無機粉末を含有する膜を形成する方法。

[化3]



式中、 R^1 は、炭素数1〜20の直鎖又は枝分かれ状のアルキル基を表し、 R^2 は、水素、炭素数1〜20の直鎖、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表す。また、 n は1〜8の整数を表す。更に、変性ポリビニルアセタール樹脂中、一般式(3)で表される構造単位の含有量は1〜20モル%、一般式(4)で表される構造単位

の含有量は30～78モル%である。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F8/48, C09D129/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/00-50, C09D129/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-283699 A (Konica Corp.), 03 October, 2002 (03.10.02), Claim 4 (Family: none)	1-6, 8, 10, 11
X	JP 63-79752 A (Kuraray Co., Ltd.), 09 April, 1988 (09.04.88), Claims; page 4, lower left column; examples 2 to 5 (Family: none)	1-6
X	JP 63-79741 A (Kuraray Co., Ltd.), 09 April, 1988 (09.04.88), Claims; page 3, lower left column; examples 2 to 5 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 October, 2004 (26.10.04)

Date of mailing of the international search report

30 November, 2004 (30.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009127

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-68013 A (Kuraray Co., Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims & EP 1384731 A1 & US 2004/0024137 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

5, 6

Int. Cl⁷ C08F8/48, C09D129/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00-50, C09D129/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-283699 A (ユニカ株式会社) 2002. 10. 03、特許請求の範囲請求項4 (ファミリーなし)	1-6、8、 10、11
X	JP 63-79752 A (株式会社クラレ) 1988. 04. 09、特許請求の範囲、第4頁左下欄、実施例2 -5 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 63-79741 A (株式会社クラレ)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 10. 2004

国際調査報告の発送日

30.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	1988.04.09、特許請求の範囲、第3頁左下欄、実施例2-5 (ファミリーなし) JP 2004-68013 A (株式会社クラレ) 2004.03.04、特許請求の範囲 & EP 1384731 A1 & US 2004/0024137 A1	1-6